

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
31 juillet 2003 (31.07.2003)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 03/062312 A2

(51) Classification internationale des brevets⁷ : **C08K**
(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR03/00238

(22) Date de dépôt international :
24 janvier 2003 (24.01.2003)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
02/00929 25 janvier 2002 (25.01.2002) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : **RHO-
DIA CONSUMER SPECIALTIES LIMITED** [GB/GB];
Oak House, Reeds Crescent, WATFORD WD24 4QP (GB).

(72) Inventeur; et

(75) Inventeur/Déposant (pour US seulement) : **LEITE, Lor-
raine** [FR/FR]; 26, rue Alphonse Penaud, F-75020 PARIS
(FR).

(74) Mandataire : **ANDRIEU, Isabelle; RHODIA SER-
VICES**, Direction de la Propriété Industrielle, 40, rue de la
Haie-Coq, F-93306 AUBERVILLIERS CEDEX (FR).

(81) États désignés (national) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ,
BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ,
DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK,
LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,
MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG,
SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC,
VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (régional) : brevet ARIPO (GH, GM, KE,
LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet
eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet
européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,
FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SI, SK, TR),
brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

— sans rapport de recherche internationale, sera republiée
dès réception de ce rapport

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrégia-
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de
la Gazette du PCT.

WO 03/062312 A2

(54) Title: NOVEL FIRE-RETARDANT AGENT BASED ON POLYPHOSPHORIC OR ORTHOPHOSPHORIC ACID IMPREG-
NATED ON A HIGHLY POROUS MINERAL OXIDE METHOD FOR PREPARATION AND USE THEREOF

(54) Titre : NOUVEL AGENT IGNIFUGEANT A BASE D'ACIDE ORTHOPHOSPHORIQUE OU POLYPHOSPHORIQUE IM-
PREGNE SUR UN OXYDE MINERAL DE GRANDE POROSITE, SON PROCEDE DE PREPARATION ET SON UTILISATION

(57) Abstract: The invention relates to a novel fire-retardant agent based on polyphosphoric or orthophosphoric acid impregnated
on a highly porous mineral oxide, method for preparation and use thereof for fire-retarding treatment of materials, in particular of
polymers.

(57) Abrégé : La présente invention concerne un nouvel agent ignifugeant à base d'acide orthophosphorique ou polyphosphorique
imprégné sur un oxyde minéral de grande porosité, son procédé de préparation et son utilisation pour ignifuger les matériaux et en
particulier des polymères.

**NOUVEL AGENT IGNIFUGEANT
A BASE D'ACIDE ORTHOPHOSPHORIQUE OU POLYPHOSPHORIQUE
IMPREGNE SUR UN OXYDE MINERAL DE GRANDE POROSITE,
SON PROCEDE DE PREPARATION ET SON UTILISATION**

5

La présente invention concerne un nouvel agent ignifugeant à base d'acide orthophosphorique ou polyphosphorique imprégné sur un oxyde minéral de grande porosité, son procédé de préparation et son utilisation.

Le phosphore est disponible à l'état élémentaire, sous forme de composés phosphatés organiques ou les phosphates acides inorganiques. Toutes les formes de phosphates sont connues pour leurs utilisations en tant qu'agents ignifugeant dans des systèmes de polymères, comme par exemple le phosphore rouge pour les polyamides, les phosphates organiques dans les oxydes de polyphénylène ou les polyuréthannes et les phosphates acides inorganiques dans la cellulose, comme cela est décrit dans la publication intitulée « Flame Retardants », dans Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, année 1988, vol. A 11, page 125, colonne 2.

Ainsi, l'utilisation de polyphosphates d'ammonium comme additifs pour améliorer la résistance au feu des matériaux dans lesquels ils sont incorporés a été décrite dans le document intitulé « ammonium polyphosphate and its application as a flame retardant » de J.Wortmann, in « Fire retard. Proc. Eur. Conf. Flammability Fire Retard. », pages 193-196, 1st (1979).

Cependant, l'utilisation de ces composés présente des inconvénients. En particulier ces composés coûtent chers.

30

Le besoin existait de développer de nouveaux agents ignifugeants qui ne présentent pas ces inconvénients.

C'est le but de la présente invention.

La Demanderesse vient de découvrir que, de manière tout à fait inattendue, l'imprégnation à sec d'un oxyde minéral de grande porosité par une quantité
5 suffisante d'acide orthophosphorique ou polyphosphorique concentré pour imprégner l'oxyde minéral, suivie d'un séchage à la pression atmosphérique à une température comprise entre 100 et 200°C pendant au moins 3 heures suivi d'une calcination à pression atmosphérique à une température comprise entre
10 200°C et 500°C pendant au moins 2 heures permet d'obtenir un nouvel agent ignifugeant qui présente l'avantage d'obtenir de bonnes performances de résistance au feu des matériaux dans lesquels il est incorporé tout en limitant le coût de fabrication.

L'oxyde minéral peut être choisi parmi la silice, l'alumine, la silice-alumine, la
15 zirconne ou l'oxyde de titane. De préférence on utilise la silice. Celle-ci peut être une silice de précipitation ou une silice de combustion.

L'oxyde minéral doit être de grande porosité. Ceci signifie que son volume poreux doit être d'au moins 1 ml/g et de préférence d'au moins 3 ml/g.

20

Lorsque l'oxyde de minéral est de la silice, il peut s'agir par exemple d'une silice Tixosil 38A, Tixosil 38D, Tixosil 38X, ou Tixosil 365 de la société RHODIA.

L'acide orthophosphorique encore appelé acide monophosphorique correspond
25 à H_3PO_4 . Les acides polyphosphoriques selon l'invention peuvent être choisis parmi ceux décrits dans le livre intitulé « Phosphorus an outline of its Chemistry, Biochemistry and Uses », fifth Edition, D.E.C. Corbridge, Elsevier, 1995 page 170 et 180 à 182.

30 On peut citer notamment l'acide pyrophosphorique ou acide diphosphorique de formule $H_4P_2O_7$, l'acide triphosphorique de formule $H_5P_3O_{10}$, les polyphosphoriques acides de formule $H_{n+2}P_nO_{3n+1}$, et les acides métaphosphoriques de formule $H_nP_nO_{3n}$.

Comme indiqué à la page 181 du document « Phosphorus an outline of its Chemistry, Biochemistry and Uses » mentionné ci-dessus, l'acide phosphorique ou les acides polyphosphoriques commerciaux sont caractérisés par leur
5 équivalent en P_2O_5 ou H_3PO_4 exprimés en pourcentage par rapport au poids.

Ainsi il existe une classe d'acides dits superphosphoriques dont l'équivalent en H_3PO_4 est supérieur à 100. Ces acides superphosphoriques sont les acides polyphosphoriques préférés.

10

La quantité suffisante d'acide orthophosphorique ou polyphosphorique concentré à utiliser pour l'imprégnation correspond de préférence à la quantité maximale qu'il est possible d'imprégner sur l'oxyde minéral, c'est à dire le volume pour lequel l'oxyde minéral n'est plus capable d'absorber l'acide orthophosphorique
15 ou polyphosphorique liquide.

L'imprégnation se fait à sec, c'est à dire que l'on ajoute l'acide orthophosphorique ou polyphosphorique concentré avec une burette par doses de 25 ml au goutte à goutte.

20

Le séchage est effectué par exemple dans une étuve à la pression atmosphérique à une température comprise entre 100 et 200°C pendant au moins 3 heures.

25 Ensuite on procède à la calcination de l'oxyde minéral imprégné à pression atmosphérique à une température comprise entre 200°C et 500°C pendant au moins 2 heures.

La présente invention a aussi pour objet le produit susceptible d'être obtenu par
30 le procédé d'imprégnation de l'oxyde minéral par l'acide orthophosphorique ou polyphosphorique, de séchage et de calcination décrits ci-dessus.

Ce produit est obtenu sous la forme d'une poudre, qu'il est possible de mettre en forme suivant les procédés de mise en forme couramment utilisés dans l'industrie ;

- 5 La présente invention a aussi pour objet l'utilisation du produit obtenu par le procédé pour l'ignifugation des matériaux, et en particulier des polymères.

Lorsque le produit obtenu par le procédé est ajouté dans des polymères thermoplastiques tels que les polyamides et polyoléfines, il est incorporé par
10 mélange dans une extrudeuse pour obtenir des granulés. Le mélange comprend les constituants suivants :

- le polymère sous forme de granulé ou de poudre,
- le produit obtenu par le procédé selon l'invention ;
- un polyalcool, comme par exemple le pentaerythritol ou le dipentaerythritol qui
15 se déshydrate sous l'effet de l'acide polyphosphorique et conduit à la formation de carbone ;
- un agent gonflant, comme par exemple le dicyandiamide, la mélamine, le cyanurate de mélamine ou le phosphate de mélamine qui se décompose pendant que la suspension de carbone dans le polymère fondu mousse.

20

Le rapport oxyde minéral imprégné d'acide orthophosphorique ou polyphosphorique/polyalcool/agent gonflant utilisé dans cette application est compris entre 2/1/1 à 7/1/1. De préférence on utilise un rapport d'environ 3/1/1.

La quantité totale de ces additifs ignifugeants utilisée varie entre 5 à 50% par
25 rapport au poids total du polymère obtenu. De préférence la quantité totale de ces additifs ignifugeants est comprise entre 20 à 40% par rapport au poids total du polymère obtenu.

Lorsque l'oxyde de minéral imprégné d'acide orthophosphorique ou
30 polyphosphorique est incorporé dans des polymères thermodurcissables tels que le polyuréthane, les résines époxydes (comme l'araldite), les résines polyester, les résines phénoliques (comme la bakélite), ou les aminoplastes (comme le formica), l'oxyde minéral imprégné d'acide orthophosphorique ou

polyphosphorique et les autres additifs tels que l'agent gonflant sont incorporés à l'un des monomères ou oligomères avant la réaction de polymérisation ou de réticulation. Les quantités d'oxyde minéral imprégné d'acide orthophosphorique ou polyphosphorique utilisées sont comprises dans les mêmes proportions que
5 celles décrites pour les polymères thermoplastiques.

D'autres aspects et avantages des produits objets de l'invention apparaîtront à la lumière des exemples qui sont présentés ci-dessous à titre illustratif et nullement limitatif.

10

A- Exemples de préparation d'une silice de grande porosité imprégnée par de l'acide phosphorique concentré et calcinée selon l'invention

**Exemple 1 : Exemples de préparation d'une silice de grande porosité
15 imprégnée par de l'acide phosphorique concentré et calcinée selon l'invention**

La silice de grande porosité utilisée est une silice appelée Tixosil 38A de la société RHODIA ayant un volume poreux de 3,2 ml/g.

20 L'acide orthophosphorique utilisé est H_3PO_4 à 85% normapur de marque Prolabo réf. 20624295 ($MH_3PO_4 = 98$ g/mol, $d = 1,7$ g/ml).

La quantité suffisante d'acide orthophosphorique concentré à utiliser pour l'imprégnation correspond de préférence à la quantité maximale qu'il est possible d'imprégner sur la silice c'est à dire le volume pour lequel on obtient la saturation
25 de la silice.

Pour une masse de silice de 50 g on devra utiliser en théorie $3,2 \times 50 = 160$ ml de H_3PO_4 à 85% soit, $1,7 \times 160 = 272$ g de H_3PO_4 à 85% (ou 231,2 g de H_3PO_4 pur).

30 L'imprégnation se fait à sec, c'est à dire que l'on ajoute l'acide concentré avec une burette par doses de 25 ml au goutte à goutte.

Le volume maximum atteint imprégné est de 134 ml.

La différence entre les 160 ml théoriquement utilisables et les 134 ml utilisés en pratique provient de la viscosité de l'acide qui est plus importante que celle de l'eau.

- 5 Ensuite on procède au séchage de la silice imprégnée dans une étuve à pression atmosphérique à 150°C pendant une nuit.

Ensuite on procède à la calcination de la silice imprégnée obtenue à une température d'au moins 300°C pendant 2 heures.

10

B- Exemples de tests

La silice imprégnée d'acide orthophosphorique de l'exemple 1 a été testée selon des tests classiques d'ignifugation décrits ci-dessous.

15

Ces résultats ont été comparés à ceux obtenus pour une éprouvette de polypropylène. Les résultats sont présentés dans le tableau I ci-dessous :

1) préparation des éprouvettes en polypropylène

- 20 Le polypropylène seul est malaxé pendant 3 minutes à 200 tr/min à 155°C. On introduit ensuite la poudre contenant 18% en poids de silice imprégnée de H_3PO_4 préparée à l'exemple 1 par rapport au poids total du mélange, 6% en poids de pentaerythritol par rapport au poids total du mélange et 6% en poids de mélamine par rapport au poids total du mélange dans le malaxeur et on poursuit
- 25 le malaxage pendant 3 minutes.

On procède ensuite à une thermocompression à 190°C à 1 bar pendant 4 minutes, puis à 100 bars pendant 1 minute et à 200 bars pendant 1 minute, on refroidit ensuite pendant 4 minutes en maintenant cette pression de 200 bars.

- 30 On obtient ainsi par thermocompression des barreaux normés pour les tests de comportement au feu de type LOI et UL94.

La même opération est réalisée sans ajouter de silice imprégnée, ceci afin de pouvoir obtenir des exemples comparatifs.

2) Détermination du comportement au feu des éprouvettes

Deux tests ont été utilisés afin de déterminer le comportement au feu des éprouvettes :

- 5 - le test au moyen de l'indice d'oxygène ci-dessous appelé « LOI » décrit dans la norme internationale ISO-4589-2:1996(F) ;
- et le test au contact d'une petite flamme comme source d'allumage ci-dessous appelé « UL94 » décrit dans la norme NF ISO -1210:1992(F).

10

Tableau I

tests	polypropylène seul	Polypropylène incorporé de l'exemple 1
UL94	Non classé	Classification VO
LOI	17%	31%

La classification VO est la meilleure dans le test UL94.

- Les résultats du test LOI ou « limiting oxygen index » sont exprimés en % et
- 15 indique le taux minimal d'oxygène nécessaire au maintien de la combustion.
Plus ce taux est élevé, plus le matériau résiste à l'inflammation.

- Ainsi on constate que les résultats obtenus avec l'éprouvette de polypropylène incorporée avec le composé de l'exemple 1 sont supérieurs aux résultats
- 20 obtenus pour l'éprouvette de polypropylène non traitée.

Revendications

- 5 1) Procédé d'imprégnation à sec d'un oxyde minéral de grande porosité par une quantité suffisante d'acide orthophosphorique ou polyphosphorique concentré suivie d'un séchage à la pression atmosphérique à une température comprise entre 100 et 200°C pendant au moins 3 heures suivi
10 d'une calcination à pression atmosphérique à une température comprise entre 200°C et 500°C pendant au moins 2 heures.
- 2) Procédé selon la revendication 1, caractérisée en ce que l'oxyde minéral de grande porosité est un oxyde minéral ayant un volume poreux d'au moins 1 ml/g.
15
- 3) Procédé selon la revendication 2, caractérisée en ce que l'oxyde minéral de grande porosité est un oxyde minéral ayant un volume poreux d'au moins 3 ml/g.
- 20 4) Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que l'oxyde minéral est choisi parmi la silice, l'alumine, la silice alumine, la zircone ou l'oxyde de titane.
- 5) Procédé selon la revendication 4, caractérisée en ce que l'oxyde minéral
25 est la silice.
- 6) Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisée en ce que la quantité suffisante d'acide orthophosphorique ou polyphosphorique concentré à utiliser pour l'imprégnation correspond de
30 préférence à la quantité maximale qu'il est possible d'imprégner sur l'oxyde minéral, c'est à dire le volume pour lequel l'oxyde minéral n'est plus capable d'absorber l'acide orthophosphorique ou polyphosphorique liquide.

- 5 7) Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisée en ce que l'acide polyphosphorique utilisé est choisi parmi l'acide pyrophosphorique ou acide diphosphorique de formule $H_4P_2O_7$, l'acide triphosphorique de formule $H_5P_3O_{10}$, les polyphosphoriques acides de formule $H_{n+2}P_nO_{3n+1}$, les acides métaphosphoriques de formule $H_nP_nO_{3n}$ ou leur mélange.
- 10 8) Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que l'acide polyphosphorique utilisé a un équivalent H_3PO_4 supérieur à 100.
- 15 9) Produit susceptible d'être obtenu par le procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8.
- 10 10) Utilisation du produit selon la revendication 9 pour l'ignifugation des polymères.
- 11) Utilisation selon la revendication 10, caractérisée en ce que les polymères sont choisis parmi les polymères thermodurcissables.
- 20 12) Utilisation selon la revendication 10, caractérisée en ce que les polymères sont choisis parmi les polymères thermoplastiques.
- 25 13) Utilisation selon la revendication 12, caractérisée en ce que le polymère thermoplastique est une polyoléfine.
- 14) Utilisation selon la revendication 13, caractérisée en ce que la polyoléfine est du polypropylène.